

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001316604 A**

(43) Date of publication of application: **16.11.01**

(51) Int. Cl.

C09D 4/06
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F283/12
C08F290/06
G02B 1/10
G02B 1/11

(21) Application number: **2000131732**

(22) Date of filing: **28.04.00**

(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **INABA YOSHIMI**
YOSHIHARA TOSHIAKI
OHATA KOICHI

(54) **RESIN COMPOSITION FOR FORMING
LOW-REFLECTION HARD COAT FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition that can form a hard coat film having low-reflection function suited for optical parts and having scratch resistance, mar resistance, chemical resistance or the like sufficient to protect a base material in a simple and convenient process with

enhanced productivity, enhanced yield of product or the like.

SOLUTION: The resin composition for forming a low-reflection hard coat film is produced by blending (A) a mixture of a hydrolyzate of a perfluoroalkyl group-containing silane and an acryl or methacryl functional silane with metal oxide fine particles and (B) a multifunctional acrylate or methacrylate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-316604
(P2001-316604A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D	4/06	C 0 9 D 4/06	2 K 0 0 9
C 0 8 F	2/44	C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 1 1
			C 4 J 0 2 6
	2/48	2/48	4 J 0 2 7
283/12		283/12	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-131732 (P2000-131732)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 稲葉 喜己

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反射ハードコート樹脂組成物

(57) 【要約】

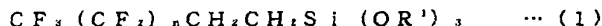
【課題】 光学部品に適した低反射機能と、基材を十分に保護し得る耐引っ掻き性、耐擦り傷性、耐薬品性などを備えたハードコート膜を形成するにおいて、簡便な工程で生産性、製品歩留まりなどを向上させることのできる技術を提供する。

【解決手段】 (A) パーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランの加水分解物と、金属酸化物微粒子との混合物と、(B) 多官能アクリレート又はメタクリレートとを配合して低反射ハードコート樹脂組成物とする。

【特許請求の範囲】

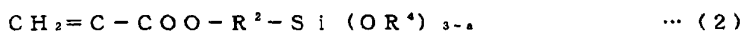
【請求項1】 (A) パーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランの加水分解物と、金属酸化物微粒子との混合物と、(B) 多官能アクリレート又はメタクリレートとを含むことを特徴とする低反射ハードコート樹脂組成物。

*



(式中、 R^1 は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 n は1～12の整数である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の低反

※



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数3～6の2価の有機基、 R^3 、 R^4 はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は0～2の整数である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～3のい

20

ずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成物において、金属酸化物微粒子の平均粒子径が5～100nmであることを特徴とする低反射ハードコート樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成物において、平均粒子径0.1～100 μm の無機もしくは有機微粒子を含むことを特徴とする低反射ハードコート樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成物からなることを特徴とするハードコート膜。

30

【請求項8】 請求項7に記載のハードコート膜において、以下の関係式

$$nd = \lambda / 4$$

(式中、 n は(A)成分の屈折率、 d は(A)成分からなる層の膜厚、 λ はハードコート膜の反射光の検出中心感度波長を示す。)を満足することを特徴とするハードコート膜。

【請求項9】 請求項1～6のいずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成物を塗布し、硬化させることを特徴とするハードコート膜の形成方法。

40

【請求項10】 請求項7又は8に記載のハードコート膜が設けられていることを特徴とするプラスチック成形品。

【請求項11】 請求項10に記載のプラスチック成形品において、当該プラスチック成形品が光学部品であることを特徴とするプラスチック成形品。

【請求項12】 プラスチック成形品本体に請求項1～6のいずれか一項に記載の低反射ハードコート樹脂組成

50

*【請求項2】 請求項1に記載の低反射ハードコート樹脂組成物において、(C) 光重合開始剤を含むことを特徴とする低反射ハードコート樹脂組成物。

【請求項3】 前記パーフロロアルキル基含有シランが、下記一般式(1)

【化1】

*【請求項4】 前記アクリル又はメタクリル官能性シランが、下記一般式(2)

【化2】

物を塗布し、硬化させることを特徴とするプラスチック成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラスなどの光学部品を保護するために、その表面に形成されるハードコート膜を形成する低反射ハードコート樹脂組成物に関し、特に光部品に適した低反射機能と、耐引っ掻き性、耐擦り傷性、耐薬品性などのハードコート膜としての優れた特性を備えたハードコート膜を形成できる低反射ハードコート樹脂組成物に関する。具体的には液晶表示装置、CRT表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロクロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置など、各種表示装置の画面保護に適したハードコート膜を形成できる低反射ハードコート樹脂組成物に関する。

【0002】

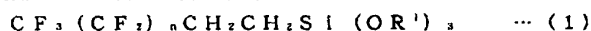
【従来の技術】従来、光学部品などに用いられるガラスやプラスチックなどの基材の表面に、照射(UV/EB)硬化型アクリル・メタクリル系樹脂、熱硬化型シリコン系樹脂などからなるハードコート層を設けた後、酸化チタンや酸化ケイ素などの無機酸化物などを用いて蒸着法あるいはスパッタ法などのドライコーティングによって光学薄膜層を形成することにより、反射防止膜などの光干渉による光学多層膜を得る方法が知られている。

【0003】また、基材に照射(UV/EB)硬化型アクリル・メタクリル系樹脂、熱硬化型シリコン系樹脂などからなるハードコート層を設けた後、金属アルコキシドなどを出発組成としてウェットコーティングを行い、光学薄膜層を形成し、反射防止膜を得る方法が知られている。この方法においては、低屈折材料としてSi、高屈折材料としてはTiやZrなどのアルコキシドを用いる方法などが提案されている。

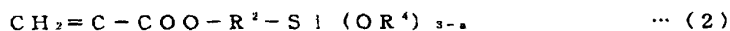
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のドライコーティングによる方法においては、装置が高価で、成膜速度が遅く、生産性が低いなどの問題があった。また、上述のウェットコーティングによる方法においては、金属アルコキシドの乾燥重合が高温、長時間の条件で行われるため、生産性に問題があった。また、表面に凹凸を形成することによって防眩性を付与した基材上に、この方法によって反射防止膜を形成すると、ハードコート膜の厚さが基材の凹部においては厚く、凸部においては薄くなってしまうため、設計値より反射率が増加してしまうという問題があった。また、これらのいずれの方法においても、基材上にハードコート層を設けた後に光学薄膜層を積層する工程を経るため、工程数の多さに起因する歩留まりの低下、製品の高価格化を招くという問題があった。

【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、光学部品に適した低反射機能と、基材を十分に保護*



【0008】(式中、 R^1 は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 n は1～12の整数である。)で表される化合物であると好ましい。また、前記アクリル*



【0010】(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数3～6の2価の有機基、 R^3 、 R^4 はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は0～2の整数である。)で表される化合物であると好ましい。また、前記金属酸化物微粒子の平均粒子径が5～100nmであると好ましい。さらに、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物においては、平均粒子径0.1～100 μm の無機もしくは有機微粒子を配合すると、防眩性の観点から好ましい。そして、これらの低反射ハードコート樹脂組成物を用いてハードコート膜を形成する。本発明の低反射ハードコート樹脂組成物は、塗布して硬化させることによってハードコート膜を形成することができる。そして、ハードコート膜が以下の関係式

$$nd = \lambda / 4$$

(式中、 n は(A)成分の屈折率、 d は(A)成分からなる層の膜厚、 λ はハードコート膜の反射光の検出中心感度波長を示す。)を満足すると、低反射機能の観点から好ましい。本発明のハードコート膜は、プラスチック成形品、特に光学部品の表面に設けると好ましい。ハードコート膜を備えたプラスチック成形品は、プラスチック成形品本体に、低反射ハードコート樹脂組成物を塗布し、硬化させることによって製造することができる。

【0011】

*し得る耐引っ掻き性、耐擦り傷性、耐薬品性などを備えたハードコート膜を形成するにおいて、簡便な工程で生産性、製品歩留まりなどを向上させることができる技術を提供することを課題とする。さらには、基材の表面の形状に関わらず、均一な厚さの皮膜を形成することができる技術を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物は、(A)パーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランの加水分解物と、金属酸化物微粒子との混合物と、(B)多官能アクリレート又はメタクリレートとを含むことを特徴とする。この低反射ハードコート樹脂組成物には、(C)光重合開始剤を配合することができる。また、前記パーフロロアルキル基含有シランが、下記一般式(1)

【0007】

【化3】

20※又はメタクリル官能性シランが、下記一般式(2)

【0009】

【化4】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物に配合する(A)～(C)の各成分について詳細に説明する。

【0012】(A)パーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランの加水分解物と、金属酸化物微粒子との混合物

(A)成分のうち、パーフロロアルキル基含有シランは、ハードコート膜表面の防汚性能、低屈折率化などに寄与するものである。パーフロロアルキル基含有シランとしては、前記一般式(1)で示されるものが好ましい。なお、式(1)中、 R^1 は1～5個、好ましくは1～3の炭素原子を有するアルキル基を表し、 n は1～12、好ましくは5～12の整数である。具体例としては、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランなどがあげられる。これらは単独、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0013】アクリル又はメタクリル官能性シランは、ハードコート膜としての架橋硬化に寄与する成分であ

50

り、前記一般式(2)で表される化合物が好ましい。
 なお、式(2)中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数3~6、好ましくは3~5の2価の有機基、 R^3 、 R^4 はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は0~2の整数である。具体例としては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。

【0014】パーフロロアルキル基含有シランとアクリル又はメタクリル官能性シランは、例えば1:99~80:20、好ましくは10:90~70:30の重量比となるように混合して用いられる。これらの配合比を満足しない場合は、双方の効果を十分に発揮させることができない。

【0015】そして、パーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランの加水分解物は、以下のようにして得ることができる。すなわち、これらの化合物に純水を添加し、混合する。あるいは塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸等の酸を触媒として添加した酸性水、若しくはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの塩基を触媒として添加した塩基性水を添加し、攪拌する。このとき、水の添加量を制御することにより、加水分解の進行度合を調節することができる。なお、一般には、水の添加量は、加水分解の対象となる化合物の加水分解性基と等モル以上、具体的には、例えば1.0~2.0倍モルであることが望ましい。また、加水分解の反応系を均一化させる目的で、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類などの溶媒を、水に対して10~80重量%程度添加することもできる。

【0016】金属酸化物微粒子は、粒子表面に水酸基を有し、上述の加水分解物と脱水縮合反応が可能なのである。この金属酸化物微粒子を配合することにより、ハードコート膜の屈折率を低下させて低反射機能を付与し、さらにハードコート膜に表面硬度、耐摩耗性を付与することができる。金属酸化物微粒子としては、一般に金属酸化物が水又は有機溶媒中に分散したコロイド状金属酸化物が用いられる。金属酸化物微粒子の平均粒子径は1~100nm、好ましくは5~100nm、さらに好ましくは5~70nmとされる。1nm未満であると、ハードコート膜の表面硬度を向上させることができない場合がある。また、100nmをこえると透明性が低下するため不都合である。

【0017】金属酸化物微粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、アンチモン、酸化スズ、酸化

タングステンなどからなるものを例示することができ、これらは1種あるいは2種以上混合して使用することができる。特に本発明においては、屈折率が比較的低く、透明性が良好なコロイダルシリカが好適である。

【0018】上述の加水分解物と金属酸化物微粒子との混合物は、加水分解物を製造した後に金属酸化物微粒子を混合して製造してもよいし、予めパーフロロアルキル基含有シランおよびアクリル又はメタクリル官能性シランに金属酸化物微粒子を配合したものを加水分解して得ることもできる。

【0019】なお、(A)成分において、前記加水分解の配合量は、パーフロロアルキル基含有シランとアクリル又はメタクリル官能性シランが、金属酸化物微粒子の表面に単分子層を形成できる量以上の量とされていることが好ましい。具体的には、パーフロロアルキル基含有シランとアクリル又はメタクリル官能性シランが、金属酸化物微粒子の固形分100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1.0~20重量部となるように配合される。

【0020】(B)多官能アクリレート又はメタクリレート

多官能アクリレート又はメタクリレートは、ハードコートとしての表面硬度、耐擦傷性を満たす観点から(メタ)アクリロイル基を3個以上、実質的には3~6個有する化合物が好ましい。

【0021】具体的には、(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、カプロラクトン変成トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、アルキル変成ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどがあげられる。(メタ)アクリロイル基を4個有する化合物としては、例えばトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変成ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0022】(メタ)アクリロイル基を5個有する化合物としては、例えばジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変成ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどがあげられる。(メタ)アクリロイル基を6個有する化合物としては、例えばジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等があげられる。

【0023】これらの化合物は、1種、あるいは2種以

10

20

30

40

50

上混合して用いることができる。また、これら例示した化合物の中では、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、あるいはこれらを含む混合物が、耐擦傷性の観点から特に好ましい。

【0024】また、(B)成分には、粘度調節用の反応性希釈剤を配合することができる。例えば、比較的低粘度の1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの2官能以上のモノマー及びオリゴマー並びに単官能モノマーなどである。

【0025】具体的には、例えばN-ビニルピロリドン、エチルアクリレート、プロピルアクリレート等のアクリル酸エステル類、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；テトラヒドロフルフリルメタクリレート、およびそのカプロラクトン変成物などの誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸などを配合することができ、これらは1種あるいは2種以上混合して用いることができる。反応性希釈剤の配合量は多官能アクリレート又はメタクリレートに対して5〜50重量%、好ましくは10〜30重量%とされる。

【0026】なお、これら(A)成分と(B)成分は、低反射ハードコート樹脂組成物からなるハードコート膜において、以下のように作用する。まず、(A)成分においては、金属酸化微粒子の表面の水酸基と加水分解物のシラノール基が脱水縮合反応する結果、防汚性と低屈折率化に寄与するパーフロロアルキル基と、ハードコート膜の架橋硬化に寄与するアクリロイル又はメタクリロイル基が、金属酸化微粒子表面に化学的に固定化されている。

【0027】そして、例えば後述するように、(A)成分と、適当な溶剤に分散、溶解した(B)成分を混合して低反射ハードコート樹脂組成物とし、これを基材に塗布し、この塗膜を硬化させてハードコート膜を形成すると、この形成工程の間に相対的に低表面エネルギーの

(A)成分が空気との界面、すなわち塗布膜の最表面に移動する。その結果、表面側の(A)成分からなる上層と、その下の(B)成分からなる下層を備えた相分離膜構造が形成される。このとき、これら上層と下層との間には(A)成分に配合された金属酸化微粒子によって明

確な界面が形成され、この界面の金属酸化微粒子が光学干渉膜として機能する。

【0028】そして、好ましくは上層の光学膜厚が、ハードコート膜の反射光の検出中心感度波長（検出された波長スペクトルのピークの中心波長） λ の $1/4$ になるように設定することにより、低反射機能を実現することができる。前記光学膜厚とは、(A)成分の屈折率 n と(A)成分からなる上層の膜厚 d の積をいう。すなわち、この関係は以下のような関係式

$$nd = \lambda / 4$$

で表すことができる。また、膜厚 d は(A)成分と

(B)成分の配合比により、調整することができる。なお、 λ は、通常、可視光域（360〜830nm）である。

【0029】(C)光重合開始剤

(C)光重合開始剤としては、ラジカル発生型のベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2, -ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、などのアセトフェノン類；メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4, 4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類及びアゾ化合物などを例示することができる。これらは単独又は2種以上の混合物として使用できる。

【0030】また、(C)光重合開始剤は、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン；2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸誘導体などの光開始剤などと組み合わせて使用することができる。

【0031】(C)光重合開始剤の使用量は、重合性樹脂成分100重量部に対して0.5〜20重量部、好ましくは1〜15重量部である。0.5重量%未満であると重合の開始が困難で、20重量%をこえると効果が飽和する。なお、重合性樹脂成分とは、(B)成分の多官能アクリレート又はメタクリレートのことである。なお、(C)光重合開始剤は必ずしも必須ではなく、後述するように電子線を用いて低反射ハードコート樹脂組成物を硬化させる場合は配合する必要はない。

【0032】さらに、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物には、必要に応じて有機もしくは無機微粒子などを配合することができる。これら有機又は無微粒子を配合することにより、防眩性を付与することができる。有機もしくは無機微粒子の平均粒子径は0.1〜100 μ

m、好ましくは0.5～5.0 μ mとされる。0.1 μ m未満であると添加効果が得られず、100 μ mをこえるとハードコート膜の透過画像の解像度を低下させる場合がある。

【0033】有機微粒子として例えば、粒子内部に適度な架橋構造を有しており、紫外線硬化樹脂やモノマー、溶剤などによる膨潤が少ない硬質な微粒子などが好適である。例えば、粒子内部架橋タイプのスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、アクリル系樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、スチレン-イソプレン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、あるいはこれらの樹脂などを主成分とするミクロゲルなどを使用することができる。無機微粒子としては、ハードコート膜の透明性の観点から、シリカなどが好適である。

【0034】有機又は無機微粒子の配合量は、低反射ハードコート樹脂組成物に対して1～30重量%、好ましくは3～15重量%とされる。1重量%未満であると添加効果が得られず、30重量%をこえると効果が飽和する。

【0035】また、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物には、目的とする機能に影響を与えない範囲で、公知の一般的な塗料添加剤を少量配合することもできる。例えばレベリング、表面スリップ性を付与するシリコン系、フッ素系の添加剤は、ハードコート膜の表面の傷つき防止に効果がある。さらに、これらの添加剤は、後述するように樹脂組成物を硬化させる際に、活性エネルギー線として紫外線を利用する場合は、これらの添加剤が空気界面にブリードすることにより、酸素による樹脂の硬化阻害を低下させることができる。したがって、照射強度が比較的低い条件下においても低反射ハードコート樹脂組成物を硬化させて被覆を形成することができる。シリコン系、フッ素系の添加剤の添加量は、低反射ハードコート樹脂組成物100重量部に対して0.01～0.5重量部が適当である。

【0036】本発明においては、例えば、(A)成分と、(B)成分を適当な溶剤に分散、あるいは溶解させたものと、(C)光重合開始剤などの他の成分を混合した低反射ハードコート樹脂組成物を、プラスチックなどからなる基材の表面に塗布し、(C)光重合開始剤の活性エネルギー線として紫外線などを照射することによって、低反射機能と、耐引っ掻き性、耐擦り傷性、耐薬品性などを備えた優れたハードコート膜を形成することができる。(B)成分を分散あるいは溶解させる溶剤としては、特に限定しないが、2-ブタノン、イソプロピルアルコール、トルエンなどを例示することができる。また、溶剤の使用量は特に限定しないが、(B)成分に対して10～90重量%程度用いられる。

【0037】基材としては、このハードコート膜の低反射機能を生かすために、上述のような光部品が好適であ

る。その材料は特に限定しないが、このハードコート膜はプラスチックの保護に適した十分な硬度を有しているため、プラスチック成形品が好適である。基材(プラスチック成型品本体)を構成するプラスチックとしては用途に応じて種々のものが選択されるが、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、シアヌル酸トリアリルエステル(TAC)、ポリエーテルスルホン(PES)などを例示することができる。

10 【0038】また、本発明の低反射ハードコート樹脂組成物を用いると、基材の表面形状にそって(追従して)、均一な厚さの低反射機能層((A)成分からなる上層)が形成される。したがって、上述のように防眩性付与のために凹凸を形成した光部品などにおいても、設計通りの性能を発揮させることができる。また、平滑な表面にも基材の表面の形状通りの平滑な低反射機能層を、特別な処理を行わずに形成することができる。なお、ハードコート膜の膜厚は用途によって適宜設定されるもので、特に限定しないが、例えば2～20 μ m程度とされる。

20 【0039】なお、(C)光重合開始剤を配合し、その活性エネルギー線として紫外線を用いる場合は、例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアークなどの光源を利用することができる。一般に、フィラーを含まない透明なハードコート膜に対しては高圧水銀灯が使用される。また、フィラーを含む場合や厚いハードコート膜を硬化させるにはメタルハライドランプが一般的に使用される。

30 【0040】電子線を利用して硬化させる場合は、(C)光重合開始剤を含まない組成の光硬化性低反射ハードコート樹脂組成物を用い、以下のような電子線を用作用させる。例えばコックロフトワルト型、バンデクラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器から放出される50～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを有する電子線を利用することが好ましい。

40 【0041】【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、「部」および「%」は特に断りがない限り、重量基準である。

<実施例1>まず、以下のようにして(A)成分を製造した。すなわち、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン70g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン30gに対し、イソプロピルアルコールを37g加え、攪拌した後、0.05N希塩酸29gを約10℃で30分かけて滴下し、さらに室温で6時間熟成させることによって、トリデカフルオロオクチルトリメトキ

シランと3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を製造した。ついで、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランと3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランの加水分解溶液50gとコロイダルシリカのIPA分散液（IPA-ST：シリカ固形分30wt%、日産化学社製）200gを混合し、室温で4時間熟成させた。

【0042】一方、(B)成分（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート20g、ペンタエリスリトールトリアクリレート60g、トリメチロールプロパントリアクリレート20g、イソプロピルアルコール40g）と、(C)成分（光重合開始剤）（Darocure 1173、日本チバガイギー社製）4g）を混合した。

【0043】そして、この(B)成分および(C)成分に、(A)成分を1.6g配合することによって低反射ハードコート樹脂組成物を作製した。

【0044】ついで、この低反射ハードコート樹脂組成物を、厚さ150 μ mの両面易接着処理ポリエステルフィルム片面に、ワイヤーバーコーティングによって乾燥膜厚が約5 μ mとなるように形成した後、塗膜側から高圧水銀UVランプ（120W/cm）の紫外線を、積算光量400mJ/m²の条件で照射し、硬化処理することによってハードコート膜を作製した。得られたハードコート膜を以下の方法で評価した。なお、このハードコート膜においては、 $nd=\lambda/4$ の関係式を満足するように設計し、 n は1.47、 d は93.5nm、 λ は550nmとした。

【0045】(1) 光学特性

分光光度計により入射角5°で550nmにおける反射率を測定した。

(2) 鉛筆硬度

異なる硬度の鉛筆を用い、1Kg荷重下で、JIS K 5400で示される試験法での傷の有無を判定した。

(3) 耐擦傷性

#0000のスチールウールにより、ハードコート膜の表面を400gの荷重をかけながら10回摩擦し、傷の発生の有無および傷の程度を目視により観察し、以下の判定基準にしたがって評価した。

A：傷の発生が全く認められない。

B：数本の細い傷が認められる。

C：無数の傷が認められる。

【0046】ハードコート膜の反射率は1.9%であり、良好な低反射機能が得られた。また、鉛筆硬度は3H、耐擦傷性はAであり、ハードコート膜としての機械強度も良好であった。なお、(A)成分を配合せず、

(B)成分および(C)成分のみからなる組成物からハードコート膜を形成したところ、その反射率は4.6%であった。

【0047】＜実施例2＞実施例1の低反射ハードコート樹脂組成物に架橋アクリル微粒子（MR-2G、平均

粒子径：0.9 μ m、総研化学社製）を加え、塗布乾燥膜厚が5 μ mのときHaze値が10%となるように配合量を調整した防眩性を付与した低反射ハードコート樹脂組成物を作製し、ハードコート膜を形成した。なお、Haze値は防眩性を評価する値であって、ASTM D 1003-61にしたがって測定することができる。また、このハードコート膜においては、 $nd=\lambda/4$ の関係式を満足するように設計し、 n は1.47、 d は93.5nm、 λ は550nmとした。

【0048】得られたハードコート膜の反射率は1.2%であり、良好な低反射機能が得られた。また、鉛筆硬度は2Hから3H、耐擦傷性はAであり、ハードコート膜としての機械強度は良好であった。

【0049】＜比較例＞実施例2の低反射ハードコート樹脂組成物において、(A)成分を配合しない樹脂組成物を作製し、実施例1と同様の条件で硬化させ、乾燥膜厚約5 μ mの下層膜を作製した。ついで、実施例1の

(A)成分に光重合開始剤（Darocure 1173、日本チバガイギー社製）を5wt%配合した組成物を、前記下層膜上に、上層膜の光学膜厚が $nd=550/4$ nmになるように濃度調整して塗布し、同様の条件で硬化させ、下層膜の上に上層膜を形成し、ハードコート膜とした。なお、 n は1.47、 d は93.5nmであった。

【0050】このハードコート膜の反射率は2.1%であり、(A)成分からなる層と(B)成分からなる層を同時に形成してハードコート膜を得た実施例2の結果（1.2%）より劣った。

【0051】これは、比較例においては、(B)成分からなる下層膜と、(A)成分からなる上層膜を別々の工程で形成したため、下層膜が基材表面の凹凸に追従せず、凹部に厚く、凸部に薄く形成され、その結果、実施例2のハードコート膜と比較して反射率が増加したものと考えられる。そして、このように設計通りの基材表面の形状が得られなかったため、ハードコート膜の形成により、初期設計時の防眩性より低下し、Haze値が10%から7.4%に低下したものと考えられる。また、鉛筆硬度は2H、耐擦傷性はBであり、ハードコートとしての機械強度も低下した。これは、下層膜と上層膜との密着力が弱いことに起因するものと考えられる。

【0052】このように本発明に係る実施例においては、(A)成分と(B)成分との混合物からハードコート被膜を形成するため、主にハードコート膜としての機械的な特性を担う(B)成分からなる下層と、光部品に適した低反射機能を担う(A)成分からなる上層をひとつの工程で得ることができ、各層の特性を十分に発揮させ、かつ各層の密着性が良好なハードコート膜が得られることが明らかとなった。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明において

は、相分離に基づく光学干渉膜の形成を特徴とするため、防眩性の付与を目的として微粒子をハードコート組成物に配合し、塗膜表面に凹凸を形成する場合にも、この表面の凹凸形状に追従した低屈折率の光学干渉膜をウ*

*エットコーティングにて形成することができる。また、一工程で低反射機能を有するハードコート膜を製造できるため、製品の低価格化が達成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 1/10

Z

1/11

A

(72)発明者 大畑 浩一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA12 AA15 BB11 CC03 CC09

CC24 CC42

4J011 PA07 PA13 PA99 PB22 QA03

QA09 QA12 QA13 QA22 QA23

QA24 QA27 QA32 QA38 QA39

QB25 SA02 SA06 SA22 SA24

SA32 SA34 SA52 SA54 SA63

SA64 SA82 UA01 UA03

4J026 AA76 AB44 BA05 BA27 BA28

BA29 BA30 BA37 BA40 DB15

DB36

4J027 AF05 BA05 BA06 BA15 BA19

BA23 BA25 BA26 BA27 BA28

BA29 CA10 CA18 CA20 CB10

CC03 CC05 CC06 CD08

4J038 DL031 DL071 FA202 GA01

GA03 HA216 HA446 JA18

JA21 JB09 KA03 KA06 KA08

KA12 KA20 MA07 MA10 NA04

NA11 NA19 PA17 PA19 PB08

PC03 PC08